

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 01/02102 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B05D
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05825
(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juni 2000 (23.06.2000)
(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität:
199 30 066.6 30. Juni 1999 (30.06.1999) DE
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1,
D-48165 Münster (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COLORING AND/OR EFFECT-CREATING MULTILAYER ENAMEL COATING, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND ITS USE

(54) Bezeichnung: FARB- UND/ODER EFFEKTGEBENDE MEHRSCHICHTLACKIERUNG, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a coloring and/or effect-creating multilayer enamel coating ML which is provided for a primed or non-primed substrate and which contains, in an overlapping manner: (1) a filler coat FL which absorbs mechanical energy, and (2) a coloring and/or effect-creating finishing enamel coating DL; or (1) a filler coat FL which absorbs mechanical energy, (2) a coloring and/or effect-creating base enamel coating BL, and (3) a clear enamel coating KL; or (1) a coloring and/or effect-creating base enamel coating BL, and (2) a clear enamel coating KL. At least one coat, preferably at least two coats and especially all coats of the multilayer enamel coating ML is/are made of a coating material that contains at least one constituent (A) which can be produced in an aqueous medium by radically polymerizing: a) olefinically unsaturated monomers and; b) olefinically unsaturated monomers which are different from the olefinically unsaturated monomers cited in a) and which are of formula (I) $R^1R^2C=CR^3R^4$, wherein the radicals R^1 , R^2 , R^3 and R^4 , independent of one another, represent hydrogen atoms or radicals of alkyl, cycloalkyl, alkylcycloalkyl, cycloalkylalkyl, aryl, alkylaryl, cycloalkylaryl, arylalkyl or arylcycloalkyl, whereby at least two are radicals of aryl, arylalkyl or arylcycloalkyl.

(57) Zusammenfassung: Farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung ML für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat, die (1) eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht FL und (2) eine farb- und/oder effektgebende Decklackierung DL oder (1) eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht FL, (2) eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung BL und (3) eine Klarlackierung KL oder (1) eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung BL und (2) eine Klarlackierung KL übereinanderliegend enthält, wobei mindestens eine Schicht, vorzugsweise mindestens zwei Schichten und insbesondere alle Schichten der Mehrschichtlackierung ML aus einem Beschichtungsstoff hergestellt worden ist oder sind, welcher mindestens einen Bestandteil (A) enthält, der durch radikalische Polymerisation von a) olefinisch ungesättigten Monomeren und b) von den olefinisch ungesättigten Monomeren (a) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomeren: $R^1R^2C=CR^3R^4$ (I), worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, wobei mindestens zwei Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste sind; in einem wäßrigen Medium herstellbar ist.

WO 01/02102 A2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung und des neuen Verfahrens zu ihrer Herstellung in der Automobilerst- und -reparaturalackierung, der industriellen Lackierung, inklusive Container Coating und Coil Coating, sowie der Möbellackierung.

Farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen für grundierte oder ungrundierte Substrate sind bekannt. Üblicherweise enthalten sie eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht und eine farb- und/oder effektgebende Unidecklackierung. In einer anderen Variante enthalten sie eine Füllerschicht, eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung und eine Klarlackierung. Für die Beschichtung von Kunststoffen wird häufig auch eine Mehrschichtlackierung angewandt, welche einer farb- und/oder effektgebende Basislackierung und eine Klarlackierung enthält. Häufig werden solche Mehrschichtlackierungen nach dem Naß-in-naß-Verfahren hergestellt, bei dem insbesondere die Basislackschicht vor der Applikation der Klarlackschicht lediglich getrocknet, aber nicht ausgehärtet wird, und die Basislackschicht und die Klarlackschicht gemeinsam ausgehärtet werden.

25

In den Beschichtungsstoffen, die der Herstellung bekannter farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen dienen, werden häufig Bestandteile verwendet, die durch radikalische Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren hergestellt werden. Diese Bestandteile werden auch als Bindemittel

bezeichnet. In der Mehrzahl der Fälle handelt es sich bei den Bindemitteln der genannten Art um Acrylatcopolymerisate.

Acrylatcopolymerisate und Beschichtungsstoffe, die sie enthalten, werden
5 beispielsweise in den Patentschriften EP-B-0 447 428, EP-B- 0 593 454, EP-B-0 052 776 oder der DE-A-42 04 518 beschrieben.

Die Herstellung von Acrylatcopolymerisaten kann nach allgemein gut bekannten Polymerisationsverfahren in Masse, Lösung oder Emulsion erfolgen.
10 Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Acrylatcopolymerisaten, insbesondere Polyacrylatharzen, sind allgemein bekannt und vielfach beschrieben (vgl. z.B.: Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seite 24 bis 255 (1961)).

15 Weitere Beispiele geeigneter Copolymerisationsverfahren für die Herstellung von Acrylatcopolymerisaten werden in den Patentschriften DE-A-197 09 465, DE-C-197 09 476, DE-A-28 48 906, DE-A-195 24 182, EP-A-0 554 783, EP-B-0 650 979 WO 95/27742, DE-A-38 41 540 oder WO 82/02387 beschrieben.

20 Als Reaktoren für die Copolymerisationsverfahren kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in den Patentschriften DE-B-1 071 241 oder EP-A-0 498 583 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in
25 Betracht.

Die für die Herstellung der Acrylatcopolymerisate angewandte radikalische Polymerisation ist häufig sehr exotherm und schwer zu regeln. Für die Reaktionsführung bedeutet dies, daß hohe Konzentrationen an Monomeren und/oder

die sogenannte batch-Fahrweise, bei der die gesamte Menge der Monomeren in einem wäßrigen Medium vorgelegt, emulgiert und anschließend auspolymerisiert wird, vermieden werden müssen. Auch die gezielte Einstellung definierter Molekulargewichte, Molekulargewichtsverteilungen und anderer Eigenschaften
5 bereitet häufig Schwierigkeiten. Die gezielte Einstellung eines bestimmten Eigenschaftsprofils der Acrylatcopolymerisate ist aber für ihre Verwendung als Bindemittel in Beschichtungsstoffen von großer Bedeutung, da hierdurch das anwendungstechnische Eigenschaftsprofil der Beschichtungsstoffe direkt beeinflußt werden kann.

10

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die radikalische Copolymerisation olefinisch ungesättigter Monomere gezielt zu regeln.

So beschreibt die internationale Patentanmeldung WO 98/01478 ein Verfahren, bei dem die Copolymerisation in Gegenwart eines radikalischen Starters und einer
15 Thiocarbonylthio-Verbindung als Kettenübertragungsmittel umgesetzt wird.

Die internationale Patentanmeldung WO 92/13903 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten mit einem niedrigen Molekulargewicht durch
20 Radikalkettenpolymerisation in Gegenwart eines Gruppenübertragungsmittels, das eine Kohlenstoff-Schwefel-Doppelbindung aufweist. Diese Verbindungen wirken nicht nur als Kettenübertragungsmittel, sondern auch als Wachstumsregler, so daß nur Copolymerisate mit niedrigem Molekulargewicht resultieren.

25 Aus der internationalen Patentanmeldung WO 96/15157 geht ein Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten mit vergleichsweise enger Molekulargewichtsverteilung hervor, bei dem ein Monomer mit einem Vinyl-terminierten Makromonomeren in Anwesenheit eines radikalischen Initiators umgesetzt wird.

Außerdem geht aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/37104 die Herstellung von Acrylatcopolymerisaten mit definierten Molekulargewichten durch radikalische Polymerisation in Gegenwart eines Kettenübertragungsmittels mit einer
5 C-C-Doppelbindung und mit Resten, die diese Doppelbindung bezüglich der radikalischen Anlagerung von Monomeren aktivieren, hervor.

Trotz bedeutsamer Fortschritte auf diesem Gebiet fehlt es noch immer an einem universell einsetzbaren Verfahren zur kontrollierten radikalischen Polymerisation, das
10 in einfacher Weise chemisch strukturierte Polymerisate, insbesondere Acrylatcopolymerisate, liefert und mit dessen Hilfe das Eigenschaftsprofil der Polymerisate im Hinblick auf ihre Anwendung in Beschichtungsstoffen, die der Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen dienen, gezielt eingestellt werden kann.

15 Deshalb ist es nach wie vor notwendig, durch andere, z. T. aufwendigere, Maßnahmen die Eigenschaftsprofile und stofflichen Zusammensetzungen der Füller, Basislacke und Klarlacke so aufeinander abzustimmen, daß die farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen die vom Markt geforderte hohe optische
20 Qualität und Zwischenschichthaftung aufweisen und keine Probleme wie mangelnde Schwitzwasserbeständigkeit der Füllerschichten, Rißbildung (mudcracking) in den Basislackierungen oder Verlaufsstörungen oder Oberflächenstrukturen in den Klarlackierungen mehr aufwerfen.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen sowie neue Verfahren zu ihrer Herstellung bereitzustellen, bei denen mindestens eine Schicht der farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung aus einem Beschichtungsstoff hergestellt wird, der in einfacher Weise seiner jeweiligen Verwendung als Füller, Basislack und/oder

Klarlack angepaßt werden kann. Dies soll in einfacher Weise dadurch bewerkstelligt werden, daß das Eigenschaftsprofil der Beschichtungsstoffe insbesondere durch die Verwendung chemisch strukturierter Polymerisate, die durch radikalische Polymerisation erhältlich sind, gezielt eingestellt wird. Die resultierenden neuen farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen sollen die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern eine hervorragende optische Qualität, Zwischenschichthaftung und Schweißwasserbeständigkeit aufweisen und keine Rißbildung (mudcracking), Verlaufsstörungen oder Oberflächenstrukturen zeigen. Diese chemisch strukturierten Polymerisate sollen außerdem als Reibharze verwendbar sein, die es in vorteilhafter Weise gestatten, besonders gut einmischbare Pigmentpasten für die zur Herstellung der neuen farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen verwendeten Füller, Basislacke und Klarlacke bereitzustellen.

Demgemäß wurde die neue farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung ML für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat gefunden, die in der angegebenen Reihenfolge

(1) eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht FL und

20

(2) eine farb- und/oder effektgebende Decklackierung DL

oder

25 (1) eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht FL,

(2) eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung BL und

(3) eine Klarlackierung KL

oder

(1) eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung BL und

5

(2) eine Klarlackierung KL,

übereinanderliegend enthält, wobei mindestens eine Schicht FL und/oder DL oder BL und/oder KL oder FL, BL und/oder KL, vorzugsweise mindestens zwei Schichten FL, 10 BL und/oder KL oder alle Schichten FL und DL oder BL und KL oder FL, BL und KL der Mehrschichtlackierung ML aus einem Beschichtungsstoff hergestellt worden ist oder sind, welcher mindestens einen Bestandteil (A) enthält, der durch radikalische Polymerisation von

15 a) mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer und

b) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (a) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer der allgemeinen Formel I

20



25

worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;

in einem wäßrigen Medium herstellbar ist.

Im folgenden wird die neue farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung ML
5 für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat als „erfindungsgemäße
Mehrschichtlackierung ML“ bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer farb-und/oder
effektgebenden Mehrschichtlackierung ML auf einem grundierten oder ungrundierten
10 Substrat durch

- (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das
Substrat,
- 15 (II) Härtung der Füllerlackschicht, wodurch die Füllerschicht FL resultiert,
- (III) Herstellen einer Unidecklackschicht durch Applikation eines Unidecklacks
auf die Füllerschicht FL und
- 20 (IV) Härtung der Unidecklackschicht DL, wodurch die Unidecklackierung DL
resultiert,

oder

- 25 (I) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Basislacks auf das
Substrat,
- (II) Trocknen der Basislackschicht,

- (III) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und
- (IV) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung BL und die Klarlackierung KL resultieren,
- 5 oder
- (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,
- 10 (II) Härtung der Füllerlackschicht, wodurch die Füllerschicht FL resultiert,
- (III) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Basislacks auf die Füllerschicht FL,
- 15 (IV) Trocknen der Basislackschicht,
- (V) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und
- 20 (VI) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung BL und die Klarlackierung KL resultieren,
- 25 gefunden, bei dem mindestens einer der jeweils angewandten Beschichtungsstoffe mindestens einen Bestandteil (A) enthält, der durch radikalische Polymerisation von
- a) mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer und

- b) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (a) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer der allgemeinen Formel I



5

worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens
10 zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;

in einem wäßrigen Medium herstellbar ist.

15

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung ML auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat als „erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet.

- 20 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend, daß die komplexe Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML gelöst werden konnte. Insbesondere überraschte, daß die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML eine hervorragende optische Qualität,
25 Zwischenschichthaftung und Schweißwasserbeständigkeit aufweisen und keine Rißbildung (mudcracking), Verlaufsstörungen oder Oberflächenstrukturen mehr zeigen. Noch mehr überraschte, daß auf die Verwendung von Thixotropiermitteln oder Rheologiehilfsmitteln in Basislacken, die der Erzeugung von Perlglanzeffekten

und/oder dichroitischen Effekten dienen, weitgehend oder gegebenenfalls völlig verzichtet werden kann.

Erfindungsgemäß wird mindestens eine Schicht der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML aus einem Beschichtungsstoff hergestellt, der einen Bestandteil (A) enthält. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn mindestens zwei Schichten, insbesondere alle Schichten, der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML aus solchen Beschichtungsstoffen hergestellt werden.

10 Erfindungsgemäß wird der Bestandteil (A) durch kontrollierte radikalische Polymerisation mindestens eines olefinisch ungesättigten Monomeren (a) und mindestens eines olefinisch ungesättigten Monomeren (b), welches von dem Monomeren (a) verschieden ist, hergestellt.

15 Beispiele geeigneter Monomere (a) sind

a1) im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)acrylsäureester wie (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht M_n von vorzugsweise 550 oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-,

- Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat
- 5 enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Copolymerisate (A) führen.
- 10 a2) Monomere, welche mindestens eine Hydroxylgruppe, Aminogruppe, Alkoxymethylaminogruppe oder Iminogruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure
- 15 verestert ist, oder die durch Umsetzung der alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-
- 20 Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; oder Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-
- 25 dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di-

- oder -trialylether (hinsichtlich dieser höherfunktionellen Monomeren (a2) gilt das für die höherfunktionellen Monomeren (a1) Gesagte sinngemäß); N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methylaminoethylacrylat oder N,N-Di(methoxymethyl)aminoethylacrylat und -methacrylat oder N,N-Di(butoxymethyl)aminopropylacrylat und -methacrylat; Monomere dieser Art werden bevorzugt für die Herstellung von selbst vernetzenden Bestandteilen (A) verwendet.
- 10 a3) Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragen, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure; olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren oder deren Teilester; oder Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester.
- 15
- 20 a4) Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfractionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine
- 25
- enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentri-mer, Propylentetramer und Diisobutylen. Die Vinylester (a4) können aber auch auf

an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, insbesondere aber Versatic®-Säuren, eingesetzt.

- a5) Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, umgesetzt wird.
- a6) Cyclische und/oder acyclische Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien.
- a7) (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl-, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl-, N,N-Cyclohexyl-methyl- und/oder N-Methylol-, N,N-Dimethylol-, N-Methoxymethyl-, N,N-Di(methoxymethyl)-, N-Ethoxymethyl- und/oder N,N-Di(ethoxyethyl)-(meth)acrylsäureamid.
- Monomere der letztgenannten Art werden vor allem für die Herstellung von selbstvernetzenden Bestandteilen (A) verwendet.

- a8) Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure.
- 5 a9) Vinylaromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, und/oder Vinyltoluol; Vinylbenzoesäure (alle Isomere), N,N-Diethylaminostyrol (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoesäure (alle Isomere), N,N-Diethylamino-alpha-methylstyrol (alle Isomere) und/oder p-Vinylbenzolsulfonsäure.
- 10 a10) Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.
- a11) Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder Vinylidendihalogenide wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid oder Vinylidendifluorid; N-
15 Vinylamide wie Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylcaprolactam, 1-Vinylimidazol oder N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; und/oder Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-
20 Methyl-2-ethylheptansäure.
- a12) Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester wie Allylmethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylether oder Allylacetat, -propionat oder -butyrat.
- 25 a13) Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen; insbesondere Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere

3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind.

und/oder

10

- a14) Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl- und/oder -cycloalkylestern der (Meth)Acrylsäure (vgl. Monomere a2).

15

Jedes der vorstehend genannten Monomeren (a1) bis (a14) kann für sich alleine mit dem Monomeren (b) polymerisiert werden. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, mindestens zwei Monomere (a) zu verwenden, weil hierdurch das Eigenschaftsprofil der resultierenden Bestandteile (A), d. h. der Copolymerisate (A), in besonders vorteilhafter Weise sehr breit variiert und dem jeweiligen Verwendungszweck des Beschichtungsstoffs ganz gezielt angepaßt werden kann. Insbesondere können in dieser Weise in die Copolymerisate (A) funktionelle Gruppen eingebaut werden, durch die die Copolymerisate (A) hydrophil werden, so daß sie in wäßrige Medien dispergiert oder gelöst werden können. Außerdem können funktionelle Gruppen (afg) eingebaut werden, die mit den nachstehend beschriebenen komplementären funktionellen Gruppen (bfg) der Vernetzungsmittel (B) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können. Außerdem können funktionelle Gruppen

20

25

eingebaut werden, die dem Bestandteil (A) selbstvernetzende Eigenschaften verleihen wie N-Methylol- oder N-Alkoxymethylgruppen.

Erfindungsgemäß resultieren ganz besondere Vorteile, wenn als Monomere (a) die
5 Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a3) verwendet werden.

Erfindungsgemäß werden als Monomere (b) Verbindungen der allgemeinen Formel I verwendet.

10 In der allgemeinen Formel I stehen die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl-
15 oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen.

Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-Ethylhexyl.

20

Beispiele geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind Methylencyclohexan, Ethylencyclohexan oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan.

25

Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl-, vorzugsweise Phenyl und Naphthyl und insbesondere Phenyl.

Beispiele geeigneter Alkylarylreste sind Benzyl oder Ethylen- oder Propan-1,3-diyl-
5 benzol.

Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste sind 2-, 3-, oder 4-Phenylcyclohex-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder
10 -Butylphen-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl.

Die vorstehend beschriebenen Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können substituiert sein.
15 Hierzu können elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste verwendet werden.

Beispiele geeigneter Substituenten sind Halogenatome, insbesondere Chlor und Fluor, Nitrilgruppen, Nitrogruppen, partiell oder vollständig halogenierte,
20 insbesondere chlorierte und/oder fluorierte, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl- Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste, inclusive der vorstehend beispielhaft genannten, insbesondere tert.-Butyl; Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste, insbesondere Phenoxy, Naphthoxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butyloxy oder Cyclohexyloxy; Arylthio-,
25 Alkylthio- und Cycloalkylthioester, insbesondere Phenylthio, Naphthylthio, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Butylthio oder Cyclohexylthio; Hydroxylgruppen; und/oder primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen, insbesondere Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, N-Propylamino, N-Phenylamino, N-Cyclohexylamino, N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino,

N,N-Diphenylamino, N,N-Dicyclohexylamino, N-Cyclohexyl-N-methylamino oder N-Ethyl-N-methylamino.

Beispiele für erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendete Monomere (b) sind
5 Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, cis- trans- Stilben, Vinyliden-bis(4-N,N-dimethylaminobenzol), Vinyliden-bis(4-aminobenzol) oder Vinyliden-bis(4-nitrobenzol).

Erfindungsgemäß können die Monomeren (b) einzeln oder als Gemisch aus
10 mindestens zwei Monomeren (b) verwendet werden.

Hinsichtlich der Reaktionsführung und der Eigenschaften der resultierenden Copolymerisate (A), insbesondere der Acrylatcopolymerisat (A), ist Diphenylethylen von ganz besonderem Vorteil und wird deshalb erfindungsgemäß ganz besonders
15 bevorzugt verwendet.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Monomere (a) und (b) werden in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators miteinander zu dem Copolymerisat (A) umgesetzt. Als Beispiele für einsetzbare Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide,
20 wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumyl-peroxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.- Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethyl- hexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsperoxodisulfat; Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie
25 Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid.

Vorzugsweise werden vergleichsweise große Mengen an radikalischem Initiator zugegeben, wobei der Anteil des Initiators am Reaktionsgemisch, jeweils bezogen

auf die Gesamtmenge der Monomeren (a) und des Initiators, besonders bevorzugt 0,5 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere 2 bis 15 Gew.-% beträgt.

- 5 Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Initiator zu den Monomeren (b) 4 : 1 bis 1 : 4, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 1 : 3 und insbesondere 2 : 1 bis 1 : 2. Weitere Vorteile resultieren wenn der Initiator innerhalb der angegebenen Grenzen im Überschuß eingesetzt wird.
- 10 Vorzugsweise wird die radikalische Copolymerisation in den eingangs genannten Vorrichtungen, insbesondere Rührkesseln oder Taylorreaktoren, durchgeführt, wobei die Taylorreaktoren so ausgelegt werden, daß auf der gesamten Reaktorlänge die Bedingungen der Taylorströmung erfüllt sind, selbst wenn sich die kinematische Viskosität des Reaktionsmediums aufgrund der Copolymerisation stark ändert,
- 15 insbesondere ansteigt.

Erfindungsgemäß wird die Copolymerisation in einem wäßrigen Medium durchgeführt.

- 20 Das wäßrige Medium enthält im wesentlichen Wasser. Hierbei kann das wäßrige Medium in untergeordneten Mengen die nachstehend im Detail beschriebenen Vernetzungsmittel (B), Reaktivverdünner (F), Lackadditive (G) und/oder organischen Lösemittel (H) und/oder sonstige gelöste feste, flüssige oder gasförmige organische und/oder anorganische, nieder- und/oder hochmolekulare Stoffe, insbesondere
- 25 oberflächenaktive Substanzen, enthalten, sofern diese nicht die Copolymerisation in negativer Weise beeinflussen oder gar hemmen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff „untergeordnete Menge“ eine Menge zu verstehen, welche den wäßrigen Charakter des wäßrigen Mediums nicht aufhebt.

Bei dem wäßrigen Medium kann es sich aber auch um reines Wasser handeln.

Vorzugsweise wird die Copolymerisation in der Gegenwart mindestens einer Base durchgeführt. Besonders bevorzugt sind niedermolekulare Basen wie Natronlauge,
5 Kalilauge, Ammoniak, Diethanolamin, Triethanolamin, Mono-, Di- und Triethylamin, und/oder Dimethylethanolamin, insbesondere Ammoniak und/oder Di- und/oder Triethanolamin.

Die Copolymerisation wird vorteilhafterweise bei Temperaturen oberhalb der
10 Raumtemperatur und unterhalb der niedrigsten Zersetzungstemperatur der jeweils verwendeten Monomeren durchgeführt, wobei bevorzugt ein Temperaturbereich von 10 bis 150°C, ganz besonders bevorzugt 70 bis 120 °C und insbesondere 80 bis 110 °C gewählt wird.

15 Bei Verwendung besonders leicht flüchtiger Monomeren (a) und/oder (b) kann die Copolymerisation auch unter Druck, vorzugsweise unter 1,5 bis 3.000 bar, besonders 5 bis 1.500 und insbesondere 10 bis 1.000 bar durchgeführt werden.

Hinsichtlich der Molekulargewichtsverteilung ist der Bestandteil (A) keinerlei
20 Beschränkungen unterworfen. Vorteilhafterweise wird aber die Copolymerisation so geführt, daß eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n gemessen mit Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard von ≤ 4 , vorzugsweise besonders bevorzugt ≤ 2 und insbesondere $\leq 1,5$ sowie in einzelnen Fällen auch $\leq 1,3$ resultiert. Die Molekulargewichte der Bestandteile (A) sind durch
25 die Wahl des Verhältnisses von Monomer (a) zu Monomer (b) zu radikalischem Initiator in weiten Grenzen steuerbar. Dabei bestimmt insbesondere der Gehalt an Monomer (b) das Molekulargewicht, und zwar derart, daß je größer der Anteil an Monomer (b) ist, desto geringer ist das erhaltene Molekulargewicht.

Der durch die Copolymerisation resultierende Bestandteil (A) fällt als Gemisch mit dem wäßrigen Medium in der Regel in der Form einer Dispersion an. Er kann in dieser Form direkt weiterverarbeitet werden oder aber als Makroinitiator für die weitere Umsetzung mit mindestens einem weiteren Monomeren (a) in einer zweiten Stufe (ii) verwendet werden. Der in der ersten Stufe (i) resultierende Bestandteil (A) kann indes auch als Feststoff isoliert und dann weiter umgesetzt werden.

Die weitere Umsetzung gemäß der Stufe (ii) wird vorzugsweise unter den üblichen Bedingungen für eine radikalische Polymerisation durchgeführt, wobei geeignete Lösemittel (H) und/oder Reaktivverdünner (F) anwesend sein können. Dabei können die Stufen (i) und (ii) im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl räumlich als auch zeitlich getrennt voneinander durchgeführt werden. Darüber hinaus können aber die Stufen (i) und (ii) auch in einem Reaktor nacheinander durchgeführt werden. Hierzu wird zunächst das Monomer (b) mit mindestens einem Monomeren (a) vollständig oder teilweise in Abhängigkeit von der gewünschten Anwendung und der gewünschten Eigenschaften umgesetzt, wonach mindestens ein weiteres Monomer (a) hinzugegeben und radikalisch polymerisiert wird. In einer weiteren Ausführungsform werden von Anfang an mindestens zwei Monomere (a) eingesetzt, wobei das Monomer (b) zunächst mit einem der mindestens zwei Monomeren (a) reagiert und anschließend das resultierende Umsetzungsprodukt (A) oberhalb eines bestimmten Molekulargewichts auch mit dem weiteren Monomeren (a) reagiert.

Je nach Reaktionsführung ist es dabei erfindungsgemäß möglich, an den Endgruppen funktionalisierte Polymere, Block- oder Multiblock- sowie Gradienten(co)polymere, sternförmige Polymere, Pfropfcopolymere und verzweigte (Co)Polymere als Bestandteile (A) herzustellen.

Der Bestandteil (A) kann mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, funktionelle Gruppen (afg) enthalten, welche mit komplementären funktionellen Gruppen (bfg) der nachstehend beschriebenen, gegebenenfalls verwendeten Vernetzungsmittel (B) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können. Die funktionellen Gruppen (afg) können dabei über die Monomeren (a) in den Bestandteil (A) eingebracht oder nach dessen Synthese durch polymeranaloge Reaktionen eingeführt werden.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen (afg) und (bfg), welche Vernetzungsreaktionen eingehen, sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. In der Übersicht steht die Variable R^5 für substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste; die Variablen R^6 und R^7 stehen für gleiche oder verschiedene Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl- oder Cycloalkylalkylreste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft. Beispiele geeigneter Reste dieser Art sind die vorstehend bei den Resten R^1 , R^2 , R^3 und R^4 aufgeführten.

20

Übersicht: Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen (afg) und (bfg) im

Bestandteil (A) und Vernetzungsmittel (B)

25

oder

Vernetzungsmittel (B) und Bestandteil (A)

-SH

-C(O)-OH

23

 $-\text{NH}_2$ $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ $-\text{OH}$ $-\text{NCO}$ 5 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}^5$ $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ $-\text{CH}_2-\text{OH}$ $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$

10

 $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}(-\text{C}(\text{O})\text{OR}^5)_2$ $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}(-\text{C}(\text{O})\text{OR}^5)(-\text{C}(\text{O})-\text{R}^5)$

15

 $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^6\text{R}^7$ $=\text{Si}(\text{OR}^5)_2$

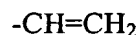
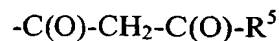
20

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$$
 $-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$$

25

 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CR}^5=\text{CH}_2$ $-\text{OH}$ $-\text{O}-\text{CR}=\text{CH}_2$ $-\text{NH}_2$



5

Die Auswahl der jeweiligen komplementären Gruppen (afg) und (bfg) richtet sich zum einen danach, daß sie bei der Lagerung keine unerwünschten Reaktionen eingehen und/oder gegebenenfalls die Härtung mit aktinischer Strahlung nicht stören
10 oder inhibieren dürfen, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die thermische Härtung erfolgen soll.

Hierbei ist es, insbesondere im Hinblick auf thermisch sensible Substrate wie Kunststoffe, erfindungsgemäß von Vorteil, einen Temperaturbereich zu wählen,
15 welcher 100 °C, insbesondere 80 °C nicht überschreitet. Im Hinblick auf diese Rahmenbedingungen haben sich Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen oder Carboxylgruppen und Epoxygruppen als komplementäre funktionelle Gruppen als vorteilhaft erwiesen, weswegen sie in den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, welche als Zwei- oder Mehrkomponentensysteme vorliegen, erfindungsgemäß
20 bevorzugt angewandt werden. Besondere Vorteile resultieren, wenn die Hydroxylgruppen als funktionelle Gruppen (afg) und die Isocyanatgruppen als funktionelle Gruppen (bfg) verwendet werden.

Können höhere Vernetzungstemperaturen, beispielsweise von 100 °C bis 180 °C,
25 angewandt werden, kommen als Beschichtungsstoffe auch Einkomponentensysteme in Betracht, worin die funktionellen Gruppen (afg) vorzugsweise Thio-, Amino-, Hydroxyl-, Carbamat-, Allophanat-, Carboxy-, und/oder (Meth)acrylatgruppen, insbesondere aber Hydroxylgruppen und die funktionellen Gruppen (bfg) vorzugsweise Anhydrid-, Carboxy-, Epoxy-, blockierte Isocyanat-, Urethan-,

Methylol-, Methylolether-, Siloxan-, Amino-, Hydroxy- und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen sind.

Der Bestandteil (A) bzw. der hiermit hergestellte Beschichtungsstoff kann aber auch
5 ohne ein Vernetzungsmittel (B) verfilmen und eine vorzügliche Lackierung bilden. In
diesem Falle ist der Bestandteil (A) physikalisch härtend. Im Rahmen der
vorliegenden Erfindung werden die physikalische Härtung und die Härtung über die
vorstehend beschriebenen komplementären Gruppen (afg) und (bfg) unter dem
Oberbegriff „thermische Härtung“ zusammenfaßt.

10

Der Anteil des erfindungsgemäß zu verwendenden Bestandteils (A) an dem
Beschichtungsstoff kann sehr breit variieren und richtet sich insbesondere auch
danach ob der Beschichtungsstoff für die mechanische Energie absorbierende
Füllerschicht FL, die farb- und/oder effektgebende Decklackierung DL, die farb-
15 und/oder effektgebende Basislackierung BL oder die Klarlackierungen KL verwendet
werden soll. Vorteilhafterweise liegt der Anteil bei 1 bis 90, vorzugsweise 2 bis 80,
besonders bevorzugt 3 bis 75 und insbesondere 4 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf
den Gesamtfeststoffgehalt des Beschichtungsstoffs.

20 Der Beschichtungsstoff kann des weiteren mindestens einen Bestandteil (A')
enthalten, bei dem es sich um ein übliches und bekanntes Bindemittel (A') mit
mindestens einer funktionellen Gruppe (afg) handelt. Beispiele geeigneter
Bindemittel (A') sind lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig
und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate,
25 Polyester, Alkyde, Aminoplastharze, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte
Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte,
(Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe, die die
besagten funktionellen Gruppen (afg) enthalten. Sofern verwendet, sind sie in dem
Beschichtungsstoff vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 50, bevorzugt 2 bis 40,

besonders bevorzugt 3 bis 30 und insbesondere 4 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, enthalten.

Der Beschichtungsstoff kann des weiteren mindestens ein Vernetzungsmittel (B),
5 welches mindestens zwei, insbesondere drei, der vorstehend im Detail beschriebenen komplementären funktionellen Gruppen (bfg) enthält, enthalten.

Handelt es sich bei dem Beschichtungsstoff um ein Zwei- oder Mehrkomponentensystem, werden Polyisocyanate und/oder Polyepoxide,
10 insbesondere aber Polyisocyanate als Vernetzungsmittel (B) verwendet.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate (B) sind organische Polyisocyanate, insbesondere sogenannte Lackpolyisocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt
15 werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5.000 und insbesondere 100 bis 2.000 mPas (bei 23°C) eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel (H), bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des
20 Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel für die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Amylmethylketon oder Butylacetat. Außerdem können die Polyisocyanate (B) in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob
25 modifiziert sein.

Beispiele für geeignete Polyisocyanate (B) sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag,

Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate (B) sind Isocyanurat-, Biuret-,
5 Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretidiongruppen
aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden
beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie
z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische
oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat,
10 dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-
Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat,
Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan
(BIC), Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der
Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben werden, 1,8-
15 Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-oktan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-
heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen aus
diesen Polyisocyanaten eingesetzt.

Beispiele für geeignete Polyepoxide (B) sind alle bekannten aliphatischen und/oder
20 cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polyepoxide, beispielsweise auf Basis
Bisphenol-A oder Bisphenol-F. Als Polyepoxide geeignet sind beispielsweise auch
die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote® der Firma Shell, Denacol® der
Firma Nagase Chemicals Ltd., Japan, erhältlichen Polyepoxide, wie z.B. Denacol
EX-411 (Pentaerythritpolyglycidylether), Denacol EX-321
25 (Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol EX-512 (Polyglycerol-
polyglycidylether) und Denacol EX-521 (Polyglycerolpolyglycidylether).

Im Falle der Einkomponentensysteme werden Vernetzungsmittel (B) verwendet, welche bei höheren Temperaturen mit den funktionellen Gruppen der Bindemittel reagieren, um ein dreidimensionales Netzwerk aufzubauen. Selbstverständlich können solche Vernetzungsmittel (B) in untergeordneten Mengen in den Mehrkomponentensystemen mit verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet „untergeordnete Menge“ einen Anteil, welcher die hauptsächliche Vernetzungsreaktion nicht stört oder gar ganz verhindert.

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) dieser Art sind blockierte Polyisocyanate. Beispiele geeigneter Polyisocyanate zur Herstellung der blockierten Polyisocyanate sind die vorstehend beschriebenen.

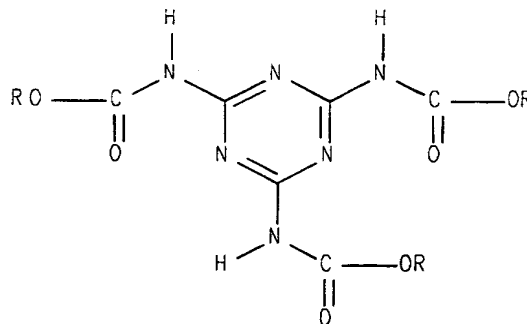
Beispiele für geeignete Blockierungsmittel sind die aus der US-Patentschrift US-A-4,444,954 bekannten Blockierungsmittel wie

15

- i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5- di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;
- 20 ii) Lactame, wie ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam oder β -Propiolactam;
- iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
- 25 iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether,

- Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether,
Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether,
Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure,
Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol,
5 Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-
Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;
- v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-
Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol
10 oder Ethylthiophenol;
- vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid,
Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- 15 vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin,
Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder
Butylphenylamin;
20
- ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylen-
thioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
25
- xi) Carbamate wie N-Phenylcarbaminsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- xii) Imine wie Ethylenimin;

- xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- 5 xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- 10 xvi) substituierte Pyrazole, Imidazole oder Triazole; sowie
- Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und Succinimid.
- 15 Als Vernetzungsmittel (B) können auch Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (TACT) der allgemeinen Formel



20

eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (B) werden in den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder EP-A-0 624 577 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

5

Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

10

Insbesondere sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, Guanaminharze oder Harnstoffharze, als Vernetzungsmittel (B) verwendbar. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Ergänzend wird auf Römpp
15 Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, und das Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., oder auf das Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., verwiesen. Des weiteren kommen
20 die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in
25 Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid.

- 5 Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind Siloxane, insbesondere Siloxane mit mindestens einer Trialkoxy- oder Dialkoxysilangruppe.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind Polyanhydride, insbesondere Polysuccinsäureanhydrid.

10

- Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder Umsetzungsprodukte von Monoisocyanaten mit Estern und Teilestern der Malonsäure mit mehrwertigen
15 Alkoholen, wie sie in der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden;

- Die Menge der Vernetzungsmittel (B) in dem Beschichtungsstoff kann – sofern verwendet - breit variieren und richtet sich insbesondere zum einen nach der
20 Funktionalität der Vernetzungsmittel (B) und zum anderen nach der Anzahl der im Bindemittel (A) vorhandenen vernetzenden funktionellen Gruppen (afg) sowie nach der Vernetzungsdichte, die man erzielen will. Der Fachmann kann daher die Menge der Vernetzungsmittel (B) aufgrund seines allgemeinen Fachwissens, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher orientierender Versuche ermitteln. Vorteilhafterweise
25 ist das Vernetzungsmittel (B) in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff in einer Menge von 1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 50 Gew.-% und insbesondere 3 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, enthalten. Hierbei empfiehlt es sich des weiteren, die Mengen an Vernetzungsmittel (B) und Bindemittel (A) so zu wählen, daß in dem

Beschichtungsstoff das Verhältnis von funktionellen Gruppen (bfg) im Vernetzungsmittel (B) und funktionellen Gruppen (afg) im Bindemittel (A) zwischen 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, besonders bevorzugt 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1 liegt.

5

Wenn der Beschichtungsstoff nicht nur thermisch sondern auch mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung, härtbar sein soll (Dual Cure), enthält er mindestens einen Bestandteil (C), welcher mit aktinischer Strahlung härtbar ist. Soll der Beschichtungsstoff jedoch überwiegend (Dual Cure) oder ausschließlich mit aktinischer Strahlung härtbar sein, was im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere bei den Klarlacken in Betracht kommt, enthält er obligatorisch einen Bestandteil (C).

Als Bestandteile (C) kommen grundsätzlich alle mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung, härtbaren oligomeren und polymeren Verbindungen in Betracht, wie sie üblicherweise auf dem Gebiet der UV-härtbaren oder mit Elektronenstrahlung härtbaren Beschichtungsstoffe verwendet werden.

20 Vorteilhafterweise werden strahlenhärtbare Bindemittel als Bestandteile (C) verwendet. Beispiele geeigneter strahlenhärtbarer Bindemittel (C) sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate, Isocyanatoacrylate und die entsprechenden Methacrylate. Bevorzugt werden Bindemittel (C) eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt aliphatische Urethanacrylate, eingesetzt.

Sofern die Bestandteile (C) mit verwendet werden, sind sie in dem Beschichtungsstoff in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 80, bevorzugt 1,5 bis 70, besonders bevorzugt 2 bis 65 und insbesondere 2,5 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, enthalten.

5

Der Beschichtungsstoff kann desweiteren mindestens einen Photoinitiator (D) enthalten. Wenn der Beschichtungsstoff bzw. die hieraus hergestellten Schichten im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zusätzlich (Dual Cure) oder ausschließlich mit UV-Strahlung vernetzt werden soll oder sollen, ist die Verwendung eines Photoinitiators (D) im allgemeinen notwendig. Sofern er mit verwendet wird, ist er in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff vorzugsweise in Anteilen von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, enthalten.

15

Beispiele geeigneter Photoinitiatoren (D) sind solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpp Lexikon »Lacke und Druckfarben« Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoin oder Benzoinether oder Phosphinoxide. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den Namen Irgacure® 184, Irgacure® 1800 und Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, Grenocure® MBF der Firma Rahn und Lucirin® TPO der Firma BASF AG erhältlichen Produkte eingesetzt werden.

25

Neben den Photoinitiatoren (D) können übliche Sensibilisatoren (D) wie Anthracen in wirksamen Mengen verwendet werden.

Des weiteren kann der Beschichtungsstoff mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung (E) enthalten. Diese bilden ab 80 bis 120 °C Radikale, welche die Vernetzungsreaktion starten. Beispiele für thermolabile radikalische Initiatoren sind organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether. C-C-spaltende Initiatoren sind besonders bevorzugt, da bei ihrer thermischen Spaltung keine gasförmigen Zersetzungprodukte gebildet werden, die zu Störungen in der Lackschicht führen könnten. Sofern sie mit verwendet werden, liegen ihre Mengen im allgemeinen zwischen 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 8 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Reaktivverdünner (F) enthalten.

Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktivverdünner (F) sind verzweigte, cyclische und/oder acyclische C₉-C₁₆-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert sind, vorzugsweise Dialkyloctandiole, insbesondere die stellungsisomeren Diethyloctandiole.

Weitere Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktivverdünner (F) sind oligomere Polyole, welche aus oligomeren Zwischenprodukten, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind; Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cy-

clopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohepten, Norbonen oder 7-Oxanorbonen; Beispiele geeigneter acyclischer Monoolefine sind in Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C₅-Schnitt); Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu verwendender oligomerer Polyole weisen
5 eine Hydroxylzahl (OHZ) von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 400 bis 1.000 und ein massenmittleres Molekulargewicht Mw von 600 bis 1.100 auf.

Weitere Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktiverdünner (F) sind
10 hypervverzweigte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrिमethylolpropan, Diglycerin, Ditrिमethyloläthan, Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan, Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan oder 2,2-Bis-hydroxymethyl-butandiol-(1,4) (Homopentaerythrit). Die Herstellung dieser Reaktivverdünner kann nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung
15 hypervverzweigter und dendrimerer Verbindungen erfolgen. Geeignete Synthesemethoden werden beispielsweise in den Patentschriften WO 93/17060 oder WO 96/12754 oder in dem Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und F. Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, New York, 1996, beschrieben.

20

Weitere Beispiele geeigneter Reaktivverdünner (F) sind Polycarbonatdiole, Polyesterpolyole, Poly(meth)acrylatdiole oder hydroxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte.

25 Beispiele geeigneter reaktiver Lösemittel, welche als Reaktivverdünner (F) verwendet werden können, sind Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethyl-ether, Diethylenglykoldiethylether,

Diethylenglykolmonobutylether, Trimethylolpropan, 2-Hydroxypropionsäure-ethylester oder 3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Derivate auf Basis von Propylenglykol, z.B. Isopropoxypropanol, genannt.

- 5 Als Reaktivverdünner (F), welche mit aktinischer Strahlung vernetzt werden können, werden beispielsweise Polysiloxanmakromonomere, (Meth)Acrylsäure und deren sonstigen Ester, Maleinsäure und deren Ester bzw. Halbester, Vinylacetat, Vinylether, Vinylharnstoffe u.ä. eingesetzt. Als Beispiele seien Alkylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandioldi(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, 10 Allyl(meth)acrylat, Glycerin-tri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethyl- 15 (meth)acrylat, Butoxyethylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dimethylacrylamid und Dicyclopentylacrylat, sowie die in der EP-A-0 250 631 beschriebenen, langkettigen linearen Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4.000, bevorzugt von 600 bis 2.500 genannt. Beispielsweise können die Acrylatgruppen auch durch eine Polyoxybutylenstruktur getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem 1,12-Dodecyl- 20 diacrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acrylsäure mit einem Mol eines Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36 C-Atome aufweist. Geeignet sind auch Gemische der genannten Monomeren.

- Bevorzugt werden als Reaktivverdünner (F) Mono- und/oder Diacrylate, wie z.B. 25 Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Laromer® 8887 der Firma BASF AG und Actilane® 423 der Firma Akcros Chemicals Ltd., GB, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat und Tripropylenglykoldiacrylat eingesetzt.

Sofern sie mit verwendet werden, werden die Reaktivverdünner (F) in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 65 Gew.-% und insbesondere 3 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des
5 erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, angewandt.

Der Beschichtungsstoff kann lackübliche Additive (G) in wirksamen Mengen enthalten. Art und Menge der Additive (G) richten sich vor allem nach dem Verwendungszweck des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs. Vorteilhafterweise
10 sind die Additive (G) unter den Verarbeitungs- und Applikationsbedingungen des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs nicht flüchtig.

Wird der Beschichtungsstoff als Füller FL, Unidecklack DL und/oder Basislack BL verwendet, enthält er als Lackadditive (G) obligatorisch mindestens einen Füllstoff
15 und/oder ein farb- und/oder effektgebendes Pigment (G) in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen.

Vorzugsweise enthält der Beschichtungsstoff die Füllstoffe und/oder Pigmente (G) in Mengen von 1 bis zu 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 zu 90 Gew.-% und
20 insbesondere 3 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Beschichtungsstoffs.

Die Pigmente (G) können aus anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen und können effekt- und/oder farbgebend sein. Der erfindungsgemäße
25 Beschichtungsstoff gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente (G) eine universelle Einsatzbreite der Beschichtungsstoffe und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von Farbtönen und optischer Effekte.

Als Effektpigmente (G) können Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Beispiele für
5 geeignete anorganische farbgebende Pigmente (G) sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente (G) sind Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün.

Desweiteren kann der Beschichtungsstoff, insbesondere der Füller FL organische und
10 anorganische Füllstoffe (G) in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen enthalten. Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und
15 Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

Diese Additive (G) können auch über Pigmentpasten in die Beschichtungsstoffe eingearbeitet werden, wobei als Reibharze insbesondere die vorstehend beschriebenen Bestandteile (A) sowie gegebenenfalls die vorstehend beschriebenen
20 Bestandteile (A') in Betracht kommen.

Diese Additive (G) entfallen, wenn die Beschichtungsstoffe im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens als Klarlacke KL verwendet werden.

25 Beispiele geeigneter Additive (G), welche sowohl in den Klarlacken KL als auch in den erfindungsgemäßen Füllern FL, Unidecklacken DL und Basislacken BL vorhanden sein können, sind

- UV-Absorber;

- Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide;
- Radikalfänger;
- 5 - Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat oder Lithiumdecanoat;
- Slipadditive;
- 10 - Polymerisationsinhibitoren;
- Entschäumer;
- 15 - Neutralisationsmittel wie Ammoniak oder Dimethylethanolamin;
- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;
- 20 - Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane;
- 25 - Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- Verlaufmittel;

- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- transparente Füllstoffe auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder
5 Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römp Lexikon »Lacke und
Druckfarben« Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252,
verwiesen;
- Sag control agents wie Harnstoffe, modifizierte Harnstoffe und/oder
10 Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den Literaturstellen EP-A-192 304,
DE-A-23 59 923, DE-A-18 05 693, WO 94/22968, DE-C-27 51 761, WO
97/12945 oder "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., beschrieben werden;
- rheologiesteuernde Additive wie die aus den Patentschriften WO 94/22968,
15 EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte
polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127
offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie
Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und
Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs;
20 Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen
und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol,
Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon,
Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere
und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder
25 Polyacrylate;
- Flammenschutzmittel und/oder
- Mattierungsmittel.

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive (G) dieser Art werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

5

Wesentlich ist, daß die vorstehen beschriebenen Lackadditive (G), die sowohl in den Füllern, den Unidecklacken und den Basislacken als auch in den Klarlacken vorhanden sein können, die Transparenz und Klarheit des Beschichtungsstoffs nicht negativ beeinflussen, wenn er als Klarlack KL verwendet wird.

10

Vorzugsweise enthält der Beschichtungsstoff diese Lackadditive (G), die sowohl in den Füllern, den Unidecklacken und den Basislacken als auch in den Klarlacken vorhanden sein können, in Mengen bis zu 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 30 Gew.-% und insbesondere bis zu 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf den

15 Gesamtfeststoffgehalt des Beschichtungsstoffs.

Nicht zuletzt können die Beschichtungsstoffe, insbesondere im Falle nichtwäßriger Beschichtungsstoffe, 1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 60 Gew.-%, (bezogen auf den applikationsfertigen Beschichtungsstoff) wassermischbare und nicht

20 wassermischbare organische Lösungsmittel (H) enthalten, wie z.B. aliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Methylcylohexan oder Decalin, Alkylester der Essigsäure oder Propionsäure, Alkanole wie Ethanol, Ketone wie Methylisobutylketon, Glykoether Glykoetherester, und/oder Ether wie Tetrahydrofuran. Im Rahmen der vorliegenden

25 Erfindung kann auch Kohlendioxid als Lösemittel (H) verwendet werden.

Der Beschichtungsstoff kann in unterschiedlichen Formen vorliegen.

So kann er bei entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile (A) sowie gegebenenfalls mindestens einem seiner Bestandteile (A'), (B), (C), (D), (E), (F) und/oder (G) als flüssiger Beschichtungsstoff vorliegen, welcher im wesentlichen frei von organischen Lösemitteln und/oder Wasser ist (100%-System).

5

Indes kann es sich bei dem Beschichtungsstoff um eine Lösung oder Dispersion der vorstehend beschriebenen Bestandteile in organischen Lösemitteln (H) und/oder Wasser handeln. Es ist ein weiterer Vorteil des Beschichtungsstoffs, daß hierbei Feststoffgehalte bis zu mehr als 80 Gew.-%, bezogen auf den Beschichtungsstoff, eingestellt werden können.

10

Des weiteren kann der Beschichtungsstoff bei entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile ein Pulverlack sein. Zu diesem Zweck kann der Bestandteil (B) mikroverkapselt sein, wenn es sich um ein Polyisocyanat handelt. Dieser Pulverlack kann dann gegebenenfalls in Wasser dispergiert werden, wodurch ein Pulverslurry-Lack resultiert.

15

Der Beschichtungsstoff kann ein Zwei- oder Mehrkomponentensystem sein, bei dem zumindest der Bestandteil (B) getrennt von den übrigen Bestandteilen gelagert und erst kurz vor der Verwendung zu diesen hinzugegeben wird. In diesem Falle kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff auch wäßrig sein, wobei der Bestandteil (B) vorzugsweise in einer ein Lösemittel (H) enthaltenden Komponente vorliegt.

20

Des weiteren kann der Beschichtungsstoff Bestandteil eines sogenannten Mischsystems oder Modulsystems sein, wie sie beispielsweise in den Patentschriften DE-A-41 10 520, EP-A-0 608 773, EP-A-0 614 951 oder EP-A-0 471 972 beschrieben werden.

25

Vorzugsweise liegt der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff als wäßrige Lösung, Dispersion und/oder Emulsion, insbesondere Dispersion, vor, weil hierbei die Isolierung des erfindungsgemäß zu verwendenden Bestandteils (A) entfallen kann.

- 5 Die Herstellung des Beschichtungsstoffs aus seinen Bestandteilen (A) sowie gegebenenfalls mindestens einem seiner Bestandteile (A'), (B), (C), (D), (E), (F), (G) und/oder (H) weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver oder Extruder nach den für die Herstellung der jeweiligen
- 10 Beschichtungsstoffe geeigneten Verfahren.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff dient der Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML auf grundierten oder ungrundierten Substraten.

15

- Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Lackierungen unter Anwendung von Hitze und gegebenenfalls aktinischer Strahlung nicht geschädigt werden, in Betracht, das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern,
- 20 Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser Materialien. Demnach ist die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung ML auch für Anwendungen außerhalb der Automobillackierung geeignet, insbesondere für die Lackierung von Möbeln und die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating. Im Rahmen
- 25 der industriellen Lackierungen eignet sie sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, Radkappen oder Felgen.

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht.

5

Mit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML können insbesondere auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, 10 BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es können auch die üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz kommen.

15

Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

20

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in unterschiedlicher Weise hergestellt werden.

In einer ersten bevorzugten Variante umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren die 25 folgenden Verfahrensschritte:

- (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,

- (II) Härtung der Füllerlackschicht, wodurch die Füllerschicht FL resultiert,
- (III) Herstellen einer Unidecklackschicht durch Applikation eines Unidecklacks auf die Füllerschicht FL und

5

- (IV) Härtung der Unidecklackschicht DL, wodurch die Unidecklackierung DL resultiert.

Eine weitere bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die
10 Verfahrensschritte:

- (I) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Basislacks auf das Substrat,
- 15 (II) Trocknen der Basislackschicht,
- (III) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und
- 20 (IV) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung BL und die Klarlackierung KL resultieren (Naß-in-naß-Verfahren).

Eine dritte bevorzugter Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die
25 Verfahrensschritte:

- (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,

- (II) Härtung der Füllerlackschicht, wodurch die Füllerschicht FL resultiert,
- (III) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Basislacks auf die Füllerschicht FL,
- 5 (IV) Trocknen der Basislackschicht,
- (V) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und
- 10 (VI) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung BL und die Klarlackierung KL resultieren (Naß-in-naß-Verfahren).
- 15 Welche bevorzugte Variante gewählt wird, richtet sich nach dem Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML. So wird insbesondere die dritte Variante bei der Automobilserienlackierung besonders bevorzugt angewandt.
- Demzufolge können die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML einen
- 20 unterschiedlichen Aufbau aufweisen.
- In einer ersten bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML liegen
- 25 (1) eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht FL und
- (2) eine farb- und/oder effektgebende Decklackierung DL
- in der angegebenen Reihenfolge übereinander.

In einer zweiten bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML liegen

- 5 (1) eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht FL,
- (2) eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung BL und
- (3) eine Klarlackierung KL

10

in der angegebenen Reihenfolge übereinander.

In einer dritten bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML liegen

15

- (1) eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung BL und
- (2) eine Klarlackierung KL

- 20 in der angegebenen Reihenfolge übereinander. Die dritte bevorzugte Variante wird insbesondere bei der Kunststofflackierung angewandt. μm

Die Applikation des Beschichtungsstoffs kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln,
25 Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air – Heißspritzen. Die Applikationen kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80 °C durchgeführt werden, so

daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Beschichtungsstoffs und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Beschichtungsstoff
5 nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem Beschichtungsstoff selbst,
10 betrieben wird.

Sofern der Beschichtungsstoff Bestandteile (C) enthält, die mit aktinischer Strahlung vernetzbar sind, wird die Applikation bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550 nm oder unter Lichtausschluß durchgeführt. Hierdurch
15 werden eine stoffliche Änderung oder Schädigung des Beschichtungsstoffs und des Overspray vermieden.

Die vorstehend beschriebenen Applikationsmethoden können zur Herstellung aller Schichten FL, DL, BL und KL sowie gegebenenfalls weiterer Lackschichten
20 angewandt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Füllerlackschicht, Decklackschicht, Basislackschicht und Klarlackschicht in einer Naßschichtdicke appliziert, daß nach ihrer Aushärtung Schichten FL, DL, BL und KL mit der für ihre
25 Funktionen notwendigen und vorteilhaften Schichtdicken resultieren. Im Falle der Füllerschicht FL liegt diese Schichtdicke bei 10 bis 150, vorzugsweise 15 bis 120, besonders bevorzugt 20 bis 100 und insbesondere 25 bis 90 μm , im Falle der Decklackierung DL liegt sie bei 5 bis 90, vorzugsweise 10 bis 80, besonders bevorzugt 15 bis 60, und insbesondere 20 bis 50 μm , im Falle der Basislackierung BL

liegt sie bei 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40, besonders bevorzugt 12 bis 30 und insbesondere 15 bis 25 μm , und im Falle der Klarlackierungen KL liegt sie bei 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 70 und insbesondere 25 bis 60 μm .

5

Erfindungsgemäß können die Füllerlackschicht, Decklackschicht, Basislackschicht und Klarlackschicht je nach ihrer stofflichen Zusammensetzung thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung ausgehärtet werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die Basislackschicht vor der Applikation der Klarlackschicht gar nicht
10 oder nur partiell auszuhärten, um sie anschließend gemeinsam mit der Klarlackschicht auszuhärten (Naß-in-naß-Verfahren).

Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 30 min
15 haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel, Wasser oder Kohlendioxid, wenn der Beschichtungsstoff mit überkritischem Kohlendioxid als Lösemittel (H) appliziert worden ist. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 80 °C unterstützt und/oder verkürzt werden,
20 sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem
25 Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung auch stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C, besonders bevorzugt 80 bis 100 °C und insbesondere 90 bis 100 °C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 30 min. Werden Substrate

verwendet, welche thermisch stark belastbar sind, kann die thermische Vernetzung auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C durchgeführt werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, hierbei Temperaturen von 180 °C, vorzugsweise 160 °C und insbesondere 140 °C nicht zu überschreiten.

5

Die thermische Härtung kann bei entsprechender stofflicher Zusammensetzung des Beschichtungsstoffs durch die Härtung mit aktinischer Strahlung ergänzt werden, wobei UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlen verwendet werden können. Gegebenenfalls kann sie mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen
10 durchgeführt oder ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Lackschicht gewährleistet werden.

15 Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter
20 Strahlenquellen sind Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken wie Automobilkarosserien können die nicht
25 direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten ausgehärtet werden.

Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben.

- 5 Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

- 10 Werden die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung zusammen angewandt (Dual Cure), können diese Methoden gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu
15 enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für jeden Einzelfall besonders gut geeignet ist aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

- 20 Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML weisen ein hervorragendes Eigenschaftsprofil auf, das hinsichtlich der Mechanik, Optik, Korrosionsbeständigkeit und Haftung sehr gut ausgewogen ist. So weisen die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML die vom Markt geforderte hohe optische Qualität und Zwischenschichthaftung auf und werfen keine Probleme wie mangelnde Schweißwasserbeständigkeit der Füllerschichten, Rißbildung (mudcracking) in den
25 Basislackierungen oder Verlaufsstörungen oder Oberflächenstrukturen in den Klarlackierungen mehr auf.

Insbesondere weist die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung ML einen hervorragenden einen hervorragenden Metallic-Effekt, einen hervorragenden D.O.I.

(Distinctiveness of the Reflected Image) und eine hervorragende Oberflächenglätte, auf. Sie ist witterungsstabil, resistent gegenüber Chemikalien und Vogelkot und kratzfest und zeigt ein sehr gutes Reflow-Verhalten.

- 5 Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist die sehr gute Überlackierbarkeit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML auch ohne Anschleifen. Dadurch kann sie leicht mit üblichen und bekannten hochkratzfesten Beschichtungsstoffen auf der Basis organisch modifizierter Keramikmaterialien beschichtet werden.
- 10 Nicht zuletzt erweist es sich aber als ganz besonderer Vorteil, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Mehrschichtlackierung realisiert werden kann, welche ausschließlich auf wäßrigen Beschichtungsstoffen basiert.

15 Beispiele

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung einer Dispersion eines Copolymerisats (A)

20

- In einem Stahlreaktor, wie er üblicherweise für die Herstellung von Dispersionen verwendet wird, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler und 3 Zulaufgefäßen wurden 52,563 Gewichtsteile VE-Wasser vorgelegt und auf 90 °C erhitzt. In dem ersten Zulaufgefäß wurden 10,182 Gewichtsteile Acrylsäure, 18,345
- 25 Gewichtsteile Methylmethacrylat und 1,493 Gewichtsteile Diphenylethylen vorgelegt. In dem zweiten Zulaufgefäß wurden 9,914 Gewichtsteile 25 prozentige Ammoniaklösung vorgelegt. In dem dritten Zulaufgefäß wurden 5,25 Gewichtsteile VE-Wasser und 2,253 Gewichtsteilen Ammoniumperoxodisulfat vorgelegt. Unter intensivem Rühren der Vorlage im Stahlreaktor wurden die drei Zuläufe gleichzeitig

gestartet. Der erste und zweite Zulauf wurden innerhalb einer Stunde zudosiert. Der dritte Zulauf wurde innerhalb 1,25 Stunden zudosiert. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde während vier Stunden bei 90 °C gehalten und anschließend auf unter 40 °C abgekühlt und durch einen 100 µm GAF-Beutel abfiltriert. Die
5 resultierende Dispersion wies einen Festkörpergehalt von 32 bis 34 Gew.-% (1 Stunde, 130 °C) und einen Gehalt an freien Monomeren von weniger als 0,2 Gew.-% (bestimmt durch Gaschromatographie) auf.

Die Dispersion (A) wurde für die Herstellung eines Blockmischpolymerisats (A)
10 verwendet.

Herstellbeispiel 2

Die Herstellung einer Dispersion eines Blockmischpolymerisats (A)

15 In einem Stahlreaktor, wie er üblicherweise für die Herstellung von Dispersionen verwendet wird, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler und einem Zulaufgefäß wurden 51,617 Gewichtsteile VE-Wasser und 9,907 Gewichtsteile der Dispersion gemäß Herstellbeispiel 1 vorgelegt und unter Rühren auf 90 °C erhitzt.
20 Hiernach wurde aus dem Zulaufgefäß innerhalb sechs Stunden eine Mischung aus 9,856 Gewichtsteile n-Butylmethacrylat, 7,884 Gewichtsteile Styrol, 12,661 Gewichtsteile Hydroxyethylmethacrylat und 8,885 Gewichtsteile Ethylhexylmethacrylat hinzu dosiert. Die resultierende Reaktionsmischung wurde während zwei Stunden bei 90 °C gerührt. Anschließend wurde die resultierende
25 Dispersion unter 40 °C abgekühlt und durch einen 50 µm GAF-Beutel abfiltriert. Die Dispersion (A) wies einen Festkörpergehalt von 41 bis 42 Gew.-% (1 Stunde, 130 °C) und einem Gehalt an freien Monomeren von weniger als 0,2 Gew.-% (bestimmt durch Gaschromatographie) auf.

Beispiel 1

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML

5 1.1 Die Herstellung eines Füllers, enthaltend den Bestandteil (A)

1.1.1 Die Herstellung der Pigmentpaste

Für die Herstellung des Füllers wurde zunächst eine Pigmentpaste aus 3,8
10 Gewichtsteilen Flammruß, 32,87 Gewichtsteilen Bariumsulfat (Blanc Fixe® Super-F), 1,73 Gewichtsteilen Talkum, 1,04 Gewichtsteilen Additol® XW395 (handelsübliches Netzmittel) und 60,56 Gewichtsteile der Dispersion (A) gemäß Herstellbeispiel 2 hergestellt. Die Mischung wurde während zehn Minuten in einem Dissolver vordispersiert und anschließend auf einer Sandmühle auf eine Hegmann-
15 Feinheit $< 15 \mu\text{m}$ gemahlen. Die Viskosität der Paste lag bei 160 mPas bei einer Scherrate von 100 s^{-1} und 23°C .

1.1.2 Die Herstellung des Füllers

20 Der Füller wurde durch Vermischen von 57,8 Gewichtsteilen der Pigmentpaste gemäß Beispiele 1.1.1 und 30 Gewichtsteilen der Dispersion (A) gemäß Herstellbeispiel 2 hergestellt. Er wies eine Viskosität von 122 mPas bei einer Scherrate von 100 s^{-1} und 23°C . Mit Wasser wurde der Füller auf einer Spritzviskosität von 55 mPas eingestellt.

25

1.2 Die Herstellung eines Metallic-Basislacks, enthaltend den Bestandteil (A)

1.2.1 Die Herstellung einer Farbpaste

Für die Herstellung des Metallic-Basislacks wurde zunächst eine Farbpaste aus 50 Gewichtsteilen der Dispersion (A) gemäß Herstellbeispiel 2, 2 Gewichtsteilen Pluriol® P900 (BASF AG), 43 Gewichtsteilen Sicopalgelb® L1100 (BASF AG), 0,4 Gewichtsteilen Agitan® 281 (handelsübliches Entschäumungsmittel; Münzing
5 Chemie GmbH) hergestellt. Die Mischung wurde in einem Dissolver während zehn Minuten vordispersiert und anschließend in einer Sandmühle auf eine Hegmann-Feinheit $< 5 \mu\text{m}$ gemahlen. Die Viskosität der resultierenden Farbpaste lag bei 424 mPas bei einer Scherrate von 1.000 s^{-1} und 23°C .

- 10 Für die Vermischung mit der Metallic-Paste wurden 37,2 Gewichtsteile der Farbpaste mit 62,8 Gewichtsteilen der Dispersion (A) gemäß Herstellbeispiel 2 sowie mit 5 Gewichtsteilen Wasser versetzt.

1.2.2 Die Herstellung eines Thixotropierungsmittels

15

Für die Herstellung des Metallic-Basislacks wurde desweiteren ein Thixotropierungsmittel aus 94 Gewichtsteilen VE-Wasser, 3,0 Gewichtsteilen Laponite® RD (Solvay Alkali GmbH) und Pluriol® P900 (BASF AG) hergestellt.

20 1.2.3. Die Herstellung einer Polyesterdispersion

- Für die Herstellung des Metallic-Basislacks wurde des weiteren ein Polyester in üblicher und bekannter Weise aus 23,23 Gewichtsteilen Dimerfettsäure (Pripol® 1009), 10,43 Gewichtsteilen 1,6-Hexandiol, 6,28 Gewichtsteilen
25 Hexahydrophthalsäureanhydrid, 9,9 Gewichtsteilen Neopentylglykol und 10,43 Gewichtsteilen Trimellithsäureanhydrid hergestellt. Als Schleppmittel wurde ein Gewichtsteil Cyclohexan verwendet.

Der resultierende Polyester wurde in mit 17,48 Gewichtsteilen VE-Wasser, 18,9 Gewichtsteilen Butylglykol und 2,25 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin dispergiert.

5 1.2.4 Die Herstellung einer Metallic-Paste

Für die Herstellung des Metallic-Basislacks wurde eine Metallic-Paste aus 378,7 Gewichtsteilen des Thixotropierungsmittels gemäß Beispiel 1.2.2, 74 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Polyesters (Maprenal® VM 3924), 70 Gewichtsteilen
10 Butylglykol, 334,5 Gewichtsteilen der Dispersion (A) gemäß dem Herstellbeispiel 2, 5 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Netzmittels (BYK® 346), 50,6 Gewichtsteilen einer handelsüblichen Aluminiumpaste (Stapa Hydrolux® 8154), 86 Gewichtsteilen des Polyesters gemäß Beispiel 1.2.3 und 33 Gewichtsteilen VE-Wasser hergestellt.

15

Der pH-Wert der Metallic-Paste wurde mit 10 %-iger Dimethylethanolaminlösung auf 7,8 eingestellt. Die Viskosität der Metallic Paste wurde durch weitere Zugabe von Wasser auf 80 mPas eingestellt.

20 1.2.5 Die Herstellung des Metallic-Basislacks

Der Metallic-Basislack wurde durch Vermischen der Farbpaste gemäß Beispiel 1.2.1 und der Metallic-Paste gemäß Beispiel 1.2.4 im Gewichtsverhältnis von 2 : 10 hergestellt.

25

1.2.6 Die Herstellung eines Klarlacks, enthaltend den Bestandteil (A)

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML wurde noch ein Klarlack aus 100 Gewichtsteilen der Dispersion (A) gemäß dem Herstellbeispiel

2, 5 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Vernetzungsmittels auf der Basis von Tris(alkoxycarbonylamino)triazinen (Cylink® 2000; CYTEC) und 0,4 Gewichtsteilen Agitan® 281 hergestellt. Die niedrigviskose Mischung wurde mit einem Ultraturrax homogenisiert. Hiernach lag die Viskosität bei 128 mPas bei einer Scherrate von
5 1.00 s⁻¹ und 23 °C.

1.2.7 Die Beschichtung eines Substrats mit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML

10 Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML wurden übliche und bekannte Prüftafeln aus Stahl verwendet, welche mit einem handelsüblichen Elektrotauchlack beschichtet waren.

Die Prüftafeln wurden mit dem Füller gemäß Beispiel 1.1 pneumatisch beschichtet.

15 Die resultierende Füllerlackschicht wurde während zehn Minuten bei Raumtemperatur und während zehn Minuten bei 80 °C vorgetrocknet. Hiernach wurde sie während 20 Minuten bei 100 °C und 20 Minuten bei 130 °C mit eingebrannt. Es resultierte eine Füllerschicht FL einer Schichtdicke von 35 µm.

20 Auf die Füllerschicht FL wurde der Metallic-Basislack gemäß Beispiel 1.2 pneumatisch appliziert. Die resultierende Metallic-Basislackschicht wurde während zehn Minuten bei Raumtemperatur und während zehn Minuten bei 80 °C vorgetrocknet.

25 Auf die vorgetrocknete Metallic-Basislackschicht wurde der Klarlack gemäß Beispiel 1.2.6 appliziert, wonach die resultierende Klarlackschicht während 15 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet wurde. Danach wurden die Metallic-Basislackschicht und die Klarlackschicht während 30 Minuten bei 140 °C eingebrannt (Naß-in-naß-

Verfahren). Es resultierte eine Metallic-Basislackierung BL eine Schichtdicke von 15 μm und eine Klarlackierung KL einer Schichtdicke von 35 μm .

Die in dieser Weise hergestellte erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung ML wies
5 einen hervorragenden optischen Gesamteindruck, insbesondere einen hervorragenden
Metallic-Effekt, einen hervorragenden D.O.I. (Distinctiveness of the Reflected
Image) und eine hervorragende Oberflächenglätte, auf. Die Klarlackierung KL war
witterungsstabil, resistent gegenüber Chemikalien und Vogelkot und kratzfest und
zeigte ein sehr gutes Reflow-Verhalten.

10

Ein weiterer wesentlicher Vorteil war die sehr gute Überlackierbarkeit der
erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML auch ohne Anschleifen. Dadurch
konnte die Klarlackierung KL leicht mit üblichen und bekannten hochkratzfesten
Beschichtungen auf der Basis organisch modifizierter Keramikmaterialien beschichtet
15 werden.

Farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Patentansprüche

5

1. Farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung ML für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat, enthaltend in der angegebenen Reihenfolge übereinanderliegend

10

- (1) eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht FL und

- (2) eine farb- und/oder effektgebende Decklackierung DL

oder

15

- (1) eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht FL,

- (2) eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung BL und

20

- (3) eine Klarlackierung KL

oder

- (1) eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung BL und

25

- (2) eine Klarlackierung KL,

dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Schicht FL und/oder DL oder BL und/oder KL oder FL, BL und/oder KL, vorzugsweise mindestens zwei

Schichten FL, BL und/oder KL oder alle Schichten FL und DL oder BL und KL oder FL, BL und KL der Mehrschichtlackierung ML aus einem Beschichtungsstoff hergestellt worden ist oder sind, welcher mindestens einen Bestandteil (A) enthält, der durch radikalische Polymerisation von

5

- a) mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer,
- b) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (a) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer der allgemeinen Formel I

10



15

20

worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;

in einem wäßrigen Medium herstellbar ist.

25

- 2. Verfahren zur Herstellung einer farb-und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung ML auf einem grundierten oder ungrundierte Substrat durch

- (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,
- 5 (II) Härtung der Füllerlackschicht, wodurch die Füllerschicht FL resultiert,
- (III) Herstellen einer Unidecklackschicht durch Applikation eines Unidecklacks auf die Füllerschicht FL und
- 10 (IV) Härtung der Unidecklackschicht DL, wodurch die Unidecklackierung DL resultiert,
- oder
- 15 (I) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Basislacks auf das Substrat,
- (II) Trocknen der Basislackschicht,
- 20 (III) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und
- (IV) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung BL und die Klarlackierung KL resultieren,
- 25 oder

- 5
- (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,
- (II) Härtung der Füllerlackschicht, wodurch die Füllerschicht FL resultiert,
- (III) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Basislacks auf die Füllerschicht FL,
- 10 (IV) Trocknen der Basislackschicht,
- (V) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und
- 15 (VI) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung BL und die Klarlackierung KL resultieren,
- dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere alle der jeweils angewandten Beschichtungsstoffe
- 20 mindestens einen Bestandteil (A) enthält oder enthalten, der durch radikalische Polymerisation von
- a) mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer,
- 25 b) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (a) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer der allgemeinen Formel I



5 worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;
10

in einem wäßrigen Medium herstellbar ist.

- 15 3. Die Mehrschichtlackierung ML nach Anspruch 1 und das Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (A) des Beschichtungsstoffs erhältlich ist, indem man
- 20 (i) mindestens ein Monomer (a) und mindestens ein Monomer (b) in einem wäßrigen Medium radikalisch polymerisiert, wonach man
- (ii) das resultierende Umsetzungsprodukt mit mindestens einem weiteren Monomer (a) unter radikalischen Bedingungen umsetzt.
- 25 4. Die Mehrschichtlackierung ML nach Anspruch 1 oder 3 und das Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Arylresten R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 der Verbindung (b) um Phenyl- oder Naphthylreste, insbesondere Phenylreste, handelt.

5. Die Mehrschichtlackierung ML nach einem der Ansprüche 1, 3 oder 4 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten in den Resten R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 der Verbindung (b) elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste, insbesondere Halogenatome, Nitril-, Nitro-, partiell oder vollständig halogenierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste; Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste; Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioester, Hydroxylgruppen; und/oder primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen sind.
6. Die Mehrschichtlackierung ML nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 5 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere (a)
- a1) im wesentlichen säuregruppenfreie (Meth)acrylsäureester;
 - a2) Monomere, welche mindestens eine Hydroxylgruppe, Aminogruppe, Alkoxymethylaminogruppe oder Iminogruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind;
 - a3) Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragen;
 - a4) Vinylester von in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 Kohlenstoffatome im Molekül;

- a5) Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül;
- 5 a6) cyclische und/oder acyclische Olefine;
- a7) (Meth)Acrylsäureamide;
- a8) Epoxidgruppen enthaltende Monomere;
- 10 a9) vinylaromatische Kohlenwasserstoffe;
- a10) Nitrile;
- 15 a11) Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder Vinylidendihalogenide, N-Vinylpyrrolidon, Vinylether und/oder Vinylester;
- a12) Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester;
- 20 a13) Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen; und/oder
- 25 a14) Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit

(Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl- und/oder cycloalkylestem der (Meth)Acrylsäure (Monomere a2);

verwendet werden.

5

7. Die Mehrschichtlackierung ML nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 6 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff noch mindestens einen der nachfolgenden Bestandteile enthält:

10

A') mindestens ein Bindemittel mit mindestens einer funktionellen Gruppe (afg), welche mit komplementären funktionellen Gruppen (bfg) im Vernetzungsmittel (B) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können;

15

B) mindestens ein Vernetzungsmittel mit mindestens zwei funktionellen Gruppen (bfg), welche mit komplementären funktionellen Gruppen (afg) im Bestandteil (A) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können,

20

C) mindestens einen Bestandteil, welcher mit aktinischer Strahlung vernetztbar ist,

D) mindestens einen Photoinitiator,

25

E) mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung,

F) mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Reaktivverdünner;

G) mindestens ein Lackadditiv und/oder

H) mindestens ein organisches Lösemittel

5

enthält.

8. Verwendung der Mehrschichtlackierung ML gemäß einem der Ansprüche 1
oder 3 bis 7 oder der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 7
10 hergestellten Mehrschichtlackierung ML für die Automobilerst- und -
reparaturlackierung, die industrielle Lackierung, inclusive Coil Coating und
Container Coating, die Kunststofflackierung und die Möbellackierung.

9. Grundierte oder ungrundierte Substrate, enthaltend mindestens eine
15 Mehrschichtlackierung ML gemäß einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 7 oder
mindestens eine nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 7
hergestellte Mehrschichtlackierung ML.